

542659

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月19日 (19.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/069786 A1(51) 国際特許分類⁷: C07C 215/30, 29/143, 33/22, 213/04,
C07F 5/00, C07B 53/00, 61/00 // C07M 7:00, B01J 31/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001146

(22) 国際出願日: 2004年2月4日 (04.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-30067 2003年2月6日 (06.02.2003) JPID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG) の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
- USのみのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 高砂香料工場株式会社 (TAKASAGO INTERNATIONAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8721 東京都 大田区 蒲田五丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

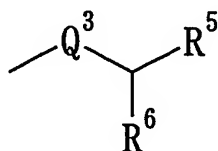
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 真島 和志 (MASHIMA, Kazushi) [JP/JP]; 〒563-0041 大阪府 池田市 満寿美町2丁目19-105 Osaka (JP). 大野 浩司 (ONO, Koji) [JP/JP]; 〒536-0023 大阪府 大阪市 城東区 東中浜3丁目19-15 Osaka (JP). 松村 和彦 (MATSUMURA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒254-0073 神奈川県 平塚市 西八幡1丁目4番11号 高砂香料工場株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 岩谷 龍 (IWATANI, Ryo); 〒530-0003 大阪府 大阪市 北区堂島2丁目1番27号 桜橋千代田ビル 5階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

(54) Title: LIGANDS AND COMPLEX COMPOUNDS CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 配位子及びその錯化合物



(2)

(57) Abstract: Ligands characterized by being represented by the general formula (1): $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-\text{Q}^1-\text{X}-\text{Q}^2-\text{NR}^3\text{R}^4$ wherein R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are each independently a group represented by the general formula (2): (2) (wherein Q^3 is optionally substituted alkylene, optionally substituted cycloalkylene, optionally substituted arylene, or an optionally substituted divalent heterocyclic group; R^5 is optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl, or an optionally substituted heterocyclic group; and R^6 is a substituent capable of coordinating or bonding to a metal atom, or R^5 and R^6 may be united to form a ring; Q^1 and Q^2 may be the same or different from each other and each represent optionally substituted alkylene or a single bond; and X is a divalent spacer.

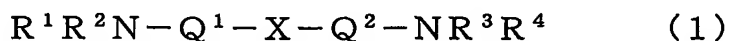
[続葉有]

WO 2004/069786 A1

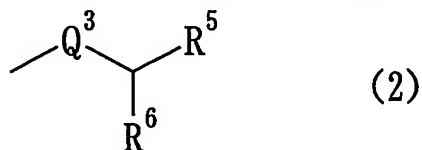


(57) 要約:

下記式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なってもよく、下記式 (2)



(式 (2) 中、 Q^3 は置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基を表わし、 R^5 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい複素環基を表わし、 R^6 は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は R^5 と R^6 とが一緒になって環を形成していてもよい) で示される基を表し、 Q^1 及び Q^2 は同一又は異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表し、 X は二価のスペーサーを表す) で示されることを特徴とする配位子。

明 細 書

配位子及びその錯化合物

5 技術分野

本発明は、配位子、錯化合物及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

従来、種々の配位子と金属原子とを配位又は結合させて製造した錯化合物は、例えば不斉水素化反応、不斉移動型還元反応、不斉ヒドロシリル化反応、不斉H e c k反応、不斉アルドール反応、不斉エン反応、不斉酸化反応、不斉エポキシ化反応、不斉D i e l s - A l d e r反応、重合反応等の種々の化学反応の触媒として用いられてきた（例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3、非特許文献1又は非特許文献2等）。

15 今日、化学産業界において、優れた触媒活性を有する触媒の出現が強く望まれ、多くの研究がなされている。一般的に優秀な触媒は、より少量の触媒を用いて化学反応を触媒し、高い収率及び不斉収率で目的化合物を得ることができるものとされている。

【特許文献1】

20 特開2000-256384号公報

【特許文献2】

特開2002-255985号公報

【特許文献3】

特開2002-363143号公報

25 【非特許文献1】

J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 3367-3368

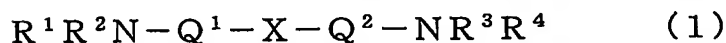
【非特許文献2】

J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9800-9801

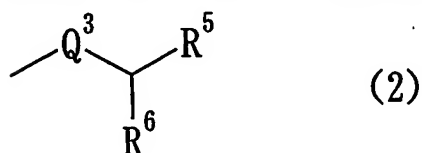
発明の開示

5 本発明は、新規な配位子並びに当該配位子を構成要素とする錯化合物を提供することを課題とする。より詳しくは、上記化学反応に触媒として使用した場合に触媒特性、より具体的には、収率、不斉収率、触媒活性において優れた錯化合物並びにそのような錯化合物のための配位子を提供することを課題とする。

10 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、下記式(1)



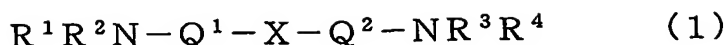
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なってもよく、下記式(2)



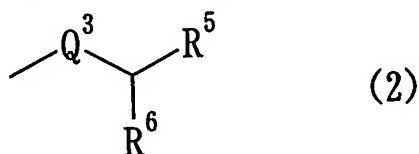
(式(2)中、 Q^3 は置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基を表わし、 R^5 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい複素環基を表わし、 R^6 は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は R^5 と R^6 とが一緒になって環を形成していてもよい)で示される基を表し、 Q^1 及び Q^2 は同一又は異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表し、 X は二価のスペーサーを表す)で示されることを特徴とする配位子並びに当該配位子と金属原子から形成される錯化合物が上記課題を解決することを知見し、さらに検討を重ねて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 下記式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なっているとしてもよく、下記式(2)



- (式(2)中、 Q^3 は置換基を有しているとしてもよいアルキレン基、置換基を有しているとしてもよいシクロアルキレン基、置換基を有しているとしてもよいアリーレン基又は置換基を有しているとしてもよい二価の複素環基を表わし、 R^5 は置換基を有しているとしてもよいアルキル基、置換基を有しているとしてもよいアリール基又は置換基を有しているとしてもよい複素環基を表わし、 R^6 は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は R^5 と R^6 とが一緒になって環を形成しているとしてもよい)で示される基を表し、 Q^1 及び Q^2 は同一又は異なっているとしてもよく、置換基を有しているとしてもよいアルキレン基又は単結合を表し、 X は二価のスペーサーを表す)で示されることを特徴とする配位子、
10 に関する。

また、本発明は、

- (2) 光学活性体であることを特徴とする(1)記載の配位子、
15 (3) 式(2)中、不斉炭素原子が存在しないことを特徴とする(1)記載の配位子、
(4) スペーサーが、置換基を有しているとしてもよいアルキレン基、置換基を有しているとしてもよいアリーレン基又は置換基を有しているとしてもよい二価の複素環基であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の配位子、
20 (5) $Q^1 - X - Q^2$ の長さが、2～30 Åであることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の配位子、
に関する。

また、本発明は、

- (6) Q^3 が、炭素数1乃至6のアルキレン基であることを特徴とする(

1) ~ (5) のいずれかに記載の配位子、

(7) R^5 が、アリール基であることを特徴とする(1) ~ (6) のいずれかに記載の配位子、

(8) R^6 が、水酸基、炭素数1乃至6のアルコキシ基、アミノ基又は置換アミノ基であることを特徴とする(1) ~ (7) のいずれかに記載の配位子、

(9) R^5 と R^6 とが一緒になって形成された環が、オキサゾリン、ピロリジン又はピペリジンであることを特徴とする(1) ~ (6) のいずれかに記載の配位子、

10 に関する。

また、本発明は、

(10) (1) ~ (9) のいずれかに記載の配位子と金属原子とを構成要素として含有することを特徴とする錯化合物、

(11) 金属原子が、周期律表第3族から第14族のいずれかの族に属することを特徴とする(10)記載の錯化合物、

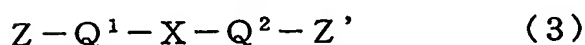
(12) 金属原子が、ランタン、サマリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、アルミニウム、錫、金、銀又は白金であることを特徴とする(10)又は(11)に記載の錯化合物、

20 (13) (10) ~ (12) のいずれかに記載の錯化合物製造のための(1) ~ (9) のいずれかに記載の配位子の使用、

(14) (10) ~ (12) のいずれかに記載の錯化合物の不斉合成反応用触媒としての使用、
に関する。

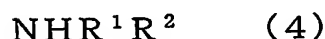
25 また、本発明は、

(15) 式(3)



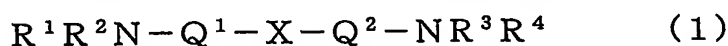
(式中、 Q^1 、 X 及び Q^2 は前記の定義と同じであり、 Z 及び Z' は同一又は異なって離脱基を表す)

で示される化合物と式(4)



5 (式中、 R^1 及び R^2 は、前記の定義と同じである)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする式(1)



(式中、各記号は前記の定義と同じである)

で表される化合物の製造方法、

10 (16) (1)～(9)のいずれかに記載の配位子と金属化合物とを接触させることを特徴とする(10)～(12)のいずれかに記載の錯化合物の製造方法、
に関する。

15 発明を実施するための最良の形態

上記式中、 Q^3 で表されるアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数1～6のアルキレン基等が挙げられ、このアルキレン基が置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルコキシ基(たとえばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1乃至6のアル

20 コキシ基)、ハロゲン原子(たとえばフッ素、塩素、臭素など)等が挙げられる。置換基の数は1乃至5が好ましい。

Q^3 で表されるシクロアルキレン基としては、例えばシクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基等の炭素数3～7のシクロアルキレン基等が挙げられ、このシクロアルキレン基が置換基を

25 有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルコキシ基(たとえばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1乃至6のアルコキシ基)、ハロゲン原子(たとえばフッ素、塩素、臭素など)等が挙げられる。置換基の数は1乃

至5が好ましい。

- Q³で表される置換基を有していてもよいアリーレン基のアリーレン基としては、フェニレン、ナフタレンジイル又はアントラセンジイルなどが挙げられ、置換基としては、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基などの直鎖または分岐状の炭素数1乃至6のアルキル基等）、
- 5 上記したアルコキシ基、水酸基又は上記したハロゲン原子等が挙げられる。

- Q³で表される置換基を有していてもよい二価の複素環基の二価の複素環基は、複素環化合物から2個の水素原子を除去して形成される基であり、そのような複素環化合物としては、例えば5員又は6員の単環の芳香族複素環化合物
- 10 や多環の芳香族複素環化合物が好ましく、異性原子として1～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる炭素数4～14の芳香族複素環化合物が挙げられ、その具体例としては、例えばピリジン、イミダゾール、フラン、ピラジン、ベンゾフラン、ピロール等が挙げられる。

- 置換基としては、上記したアルキル基、シクロアルキル基（例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシルなどの炭素数3乃至6のシクロアルキル基など）、ハロゲン化アルキル基（例えば上記したハロゲン原子と上記したアルキル基から形成されるハロゲン化アルキル基等）、上記したアルコキシ基、
- 15 上記したハロゲン原子等の置換基などが挙げられる。置換基の数は1乃至5が好ましい。

- R⁵で表される置換基を有していてもよいアルキル基のアルキル基は、例えば炭素数1～6のアルキル基が挙げられ、置換基としては、例えばシクロアルキル基（例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシルなどの炭素数3乃至6のシクロアルキル基など）、ハロゲン化アルキル基（例えば上記したハロゲン原子と上記したアルキル基から形成されるハロゲン化アルキル基等）
- 20 、上記したアルコキシ基、上記したハロゲン原子等が挙げられる。

R⁵で表される置換基を有していてもよいアリール基のアリール基としては、例えば炭素数6～14のアリール基が挙げられ、具体的にはフェニル基、ナ

フチル基、アントリル基等が挙げられる。

置換アリール基としては、上記アリール基の少なくとも1個の水素原子が上記したアルキル基、上記したアルコキシ基、上記したハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等の置換基で置換されたアリール基が挙げられる。

- 5 R^5 で表される置換基を有していてもよい複素環基は、5員又は6員の単環の芳香族複素環基や多環の芳香族複素環基が好ましく、異性原子として1～3個の例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいる炭素数4～14の芳香族複素環基が挙げられ、具体的には、例えばピリジル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、ピラニル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ピロリドニル基、ピペリジノ基、ピペラジニル基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

- 15 R^6 で表される金属原子と配位又は結合可能な置換基における金属原子としては、周期律表の第3族～第14族から選ばれる金属が好ましく、具体的には、ランタン、サマリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、アルミニウム、錫、金、銀又は白金等が挙げられる。金属原子と配位又は結合可能な置換基としては、例えば、O、N、P及びSからなる群から選ばれる1以上を含有する置換基が挙げられ、具体的には、水酸基、上記したアルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基（たとえばメチルアミノ基、エチルアミノ基などのモノ置換アミノ基、たとえばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基などのジ置換アミノ基等）、ホスホノ基、ホスフィノ基、例えばジエチルホスホノ基、ジメチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基などの置換ホスホノ若しくは置換ホスフィノ基、メルカプト基、又はアルキルチオ基（アルキル基は上記定義と同じ）などが挙げられる。

- 25 R^5 と R^6 が一緒になって形成する環としては、例えば金属原子に配位又は結合可能なヘテロ原子を有する5員または6員環が挙げられ、該ヘテロ原子は環に置換している置換基の構成原子の一部として存在してもよく、また、複素環

の場合は複素環の構成原子として存在してもよい。これらの環は上記したようなアルキル基、又はアリール基で置換されていてもよく、また、不斉炭素原子を有してもよい。具体的な環の構造としては、例えばオキサゾリン、ピロリジン又はピペリジン等が挙げられる。

- 5 Xで表される二価のスペーサーは、好ましくは置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基であるが、このようなアルキレン基、アリーレン基及び二価の複素環基は、それぞれ上記したものと同一であってよい。 Q^1-X-Q^2 の長さは、通常約2～30 Å、好ましくは約3～25 Å、より好ましくは約4
10 ～20 Åである。

Q^1 及び Q^2 で表される置換基を有していてもよいアルキレン基は上記したものと同一でよい。

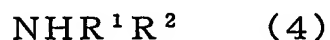
- 式(2)において、 Q^3 、 R^5 及び R^6 が結合している炭素原子、及び R^5 並びに R^6 の炭素原子から選ばれる一つ以上の炭素原子が、不斉炭素原子であるこ
15 とが好ましい。

式(1)で表される化合物は、公知方法又は自体公知の方法によって製造できる。例えば、式(3)



- (式中、 Q^1 、X及び Q^2 は前記の定義と同じであり、Z及びZ'は同一又は異
20 なって離脱基を表す)

で示される化合物と式(4)



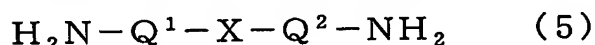
(式中、 R^1 及び R^2 は、前記の定義と同じである)

で示される化合物とを反応させることによって製造できる。

- 25 Z及びZ'で表される離脱基としては、たとえば上記したハロゲン原子、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルホニルオキシ基等が挙げられる。反応における式(3)の化合物と式

(4) の化合物との比率は、通常、化合物 (3) 1 モルに対して化合物 (4) 約 0.6 モル～1.6 モルの範囲から選ばれる。反応温度は、通常、約 20℃～200℃である。反応時間は、通常、約 5 分～2 週間である。反応には溶媒を用いるのが好ましく、反応を阻害しない溶媒であればどのようなものでもよい。反応溶媒の具体例としては、例えば、テトラヒドロフラン、エーテル、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン又はジメチルホルムアミドなどが挙げられる。本反応は、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ピリジン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、ナトリウムメトキシド、カリウムtert-ブトキシド、炭酸カリウム等の塩基存在下で好適に行われ得る。これら塩基類の使用量は、通常、化合物 (3) 1 モルに対して約 2～100 モル、好ましくは約 2～50 モルの範囲である。反応終了後、反応成積体を濃縮、転溶、抽出、結晶化、クロマトグラフィーなどの精製手段に付して精製してもよいし、そのまま金属原子との反応に付してもよい。

また、式 (1) の化合物は、式 (5)



(式中、 Q^1 、 X 及び Q^2 は前記と同一意味である)

で示される化合物の 2 つのアミノ基の 4 つの水素原子に上記した基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 を導入することによっても製造できる。アミノ基に上記した置換基を導入する手段は、従来十分に確立されているので、本発明においても、そのような公知手段に従ってよい。

このようにして得られた式 (1) の化合物は、そのまま触媒成分として下記する種々の不斉合成反応に用いてもよいが、これを金属化合物と接触させて錯化合物とした後、不斉合成反応用触媒として用いてもよい。

錯化合物は、式 (1) の化合物と金属化合物を反応させることにより製造さ

れる。錯化合物製造のための金属化合物は、従来この分野で極めて多数知られており、本発明においてもそのような公知の金属化合物が便宜に使用され得る。金属化合物は特に限定されないが、例えば、金属－ハロゲン化物（例えば、塩素、臭素、ヨウ素など）、金属－カルボニル、金属－カルボニルと酸化剤（
5 例えばヨウ素、臭素、ジヨードメタン、ジヨードエタンなど）を組み合わせたもの、金属－有機酸塩（例えばアセテート、トリフルオロアセテートなどのカルボン酸塩、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネートなどのスルホン酸塩等）、金属－有機酸誘導体塩（例えばアセチルアミド、ホルムアミド、ベンズアミド等の有機酸アミド等）、金属－無機酸塩（例えば硫酸塩、硝
10 酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩等）、金属－環状アルケン（例えばシクロオクタジエン、シクロオクテン、ノルボルナジエン等）又は水酸基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、シアノ基、チオラート基といった金属に配位できる配位子を有する金属化合物などが挙げられる。
これらの金属化合物の中で、金属－ハロゲン化物、金属－有機酸塩、金属－無
15 機酸塩、金属－アルコキシを用いるのが好ましい。金属化合物の使用量は特に限定されないが、通常、式（１）の化合物１モルに対して約１～４モル、好ましくは約１．５～３モルの範囲である。反応温度は、通常、約－１０℃～２５０℃である。反応時間は、通常、約５分～１０日間である。反応には溶媒を用いるのが好ましく、反応を阻害せず、反応を円滑に進行させる溶媒であればどのようなものでもよい。反応溶媒の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ヘプタン、ペンタン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、エーテル、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン又はジメチルホルムアミドなどが挙げられる。反応終了後、反応成積体を濃縮、
20 転溶、抽出、結晶化、クロマトグラフィーなどの精製手段に付して精製してもよいし、反応成積体をそのまま不斉合成反応用触媒として使用してもよい。

上記金属の中からいくつかの金属について具体例を挙げるが、もちろんこれらの例に限定されることはない。尚、以下に示す金属化合物の式中使用され

ている記号は、それぞれ、 x は整数を、 dba はジベンジリデンアセトン、 Ac はアセチル基を、 $acac$ はアセチルアセトナト基を、 cod は1, 5-シクロオクタジエンを、 coe はシクロオクテンを、 Tf はトリフルオロメタンスルホニル基 (SO_2CF_3) を、 nbd はノルボルナジエンを、 Ph はフェニル基を、 $arene$ はベンゼン、メシチレン、 p -シメン及びヘキサメチルベンゼンのいずれかを、 Me はメチル基を、 Et はエチル基を示す。

サマリウム化合物としては、例えば、 $SmCl_2$ 、 $SmCl_3$ 、 $SmBr_2$ 、 $SmBr_3$ 、 SmI_2 、 SmI_3 、 $Sm(OCH(CH_3)_2)_3$ 、又は $Sm(NO_3)_3$ 、 $Sm(OAc)_3 \cdot xH_2O$ などが挙げられる。

10 チタン化合物としては、例えば、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 、又は $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ などが挙げられる。

パラジウム化合物としては、例えば、 $Pd(dba)_2$ 、 $Pd(dba)_3$ 、 $Pd_2(dba)_3$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 、 PdI_2 、 $Pd(OAc)_2$ 、 $PdCl_2(CH_3CN)_2$ 、 $PdCl_2(PhCN)_2$ 、 $[PdCl(\pi\text{-アリル})]_2$ 、 $[PdCl(2\text{-メチルアリル})]_2$ 、又は $Pd(acac)_2$ などが挙げられる。

ニッケル化合物としては、例えば、 $Ni(cod)_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $NiBr_2$ 、又は NiI_2 などが挙げられる。

銅化合物としては、例えば、 $CuCl_2$ 、 $CuBr_2$ 、 CuI_2 、 $Cu(OCH_3)_2$ 、 $Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ 、 $Cu(OTf)_2$ 、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu(acac)_2$ 、又は $Cu(CF_3CO_2)_2$ などが挙げられる。

鉄化合物としては、例えば、 $FeCl_2$ 、 $FeBr_2$ 、 FeI_2 、 $FeCl_3$ 、 $FeBr_3$ 、 FeI_3 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ 、 $(NH_4)_4Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Fe(ClO_4)_3 \cdot xH_2O$ 、 $Fe(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $K_3Fe(CN)_6$ 、又は $K_3Fe(CN)_6$ などが挙げられる。

ロジウム化合物としては、例えば、 $RhCl_3$ 、 $RhCl_3 \cdot xH_2O$ 、 Rh

$\text{Br}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhI}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$, $[\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2)_2]_2$, $[\text{Rh}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_2$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$, $[\text{RhCl}(\text{nbd})]_2$, $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{OTf}$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BPh}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{OTf}$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{PF}_6$, $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BPh}_4$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, 又は $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。

ルテニウム化合物としては、例えば、 RuCl_3 , $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, RuI_3 , $\text{RuI}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]_x$, $[\text{RuCl}_2(\text{arene})]_2$, $[\text{RuBr}_2(\text{arene})]_2$, $[\text{RuI}_2(\text{arene})]_2$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$, 又は $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。

イリジウム化合物としては、例えば、 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$, $[\text{IrBr}(\text{cod})]_2$, $[\text{IrI}(\text{cod})]_2$, $[\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$, $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$, $\text{Ir}(\text{cod})(\text{acac})$, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $[\text{IrCl}(\text{CO})_3]_x$ などが挙げられる。

亜鉛化合物としては、例えば、 ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , Me_2Zn , Et_2Zn , Ph_2Zn , $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, 又は $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ などが挙げられる。

錫化合物としては、例えば、 Me_2SnO , Et_2SnO , $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{SnO}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$, $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$, $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{SnO}$, $(\text{PhCH}_2)_2\text{SnO}$, Ph_2SnO , $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$, $(4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_2\text{SnO}$, $(1\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{SnO}$ (ジー(1-ナフチル)スズオキシド)、又は $(2\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{SnO}$ (ジー(2-ナフチル)スズオキシド) などが挙げられる。

金化合物としては、例えば、 AuCl 、 AuBr 、 AuI 、 AuCl_3 、 AuBr_3 、 AuI_3 、 $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ 、 AuCN 、 $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ 、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 、 $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Au}(\text{OH})_3$ 、 HAuCl_4 、 HAuBr_4 、 KAuCl_4 、又は KAuBr_4 などが挙げられる。

- 5 銀化合物としては、例えば、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 AgNO_3 、 AgSbF_6 、 AgBF_4 、 AgCN 、 $\text{Ag}(\text{OAc})$ 、 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 、 $\text{Ag}(\text{PhCO}_2)$ 、 $\text{Ag}(\text{acac})$ 、 AgClO_4 、 AgPF_6 、又は Ag_3PO_4 などが挙げられる。

- 白金化合物としては、例えば、 PtCl_2 、 PtBr_2 、 PtI_2 、 PtCl_4
10、 PtBr_4 、 K_2PtCl_4 、 K_2PtBr_4 、 K_2PtI_4 、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ 、 H_2PtCl_6 、 H_2PtBr_6 、 K_2PtCl_6 、 K_2PtBr_6 、 K_2PtI_6 、 $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_6$ 、 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 、 $\text{Pt}(\text{CN})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ 、 $\text{PtBr}_2(\text{cod})$ 、 $\text{PtI}_2(\text{cod})$ 、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{PhCN})$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})$ 、 $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{cod})$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$ 、 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$ 、又は $(\text{NH}_3)_2\text{PtBr}_6$ などが挙げられる。

- このようにして製造された錯化合物は、種々の化学反応の触媒として用いることができる。そのような化学反応の典型例は、不斉合成反応である。不斉合成反応としては、例えば、不斉水素化反応、不斉移動型還元反応、不斉ヒドロシリル化反応、不斉Heck反応、不斉アルドール反応、不斉エン反応、不斉酸化反応、不斉エポキシ化反応、不斉Diels-Alder反応、又は重合反応等が挙げられる。さらに、そのような反応の具体例としては、例えば、ケトンから光学活性なアルコールを製造するMeerwein-Ponndorf-Verley還元反応などが挙げられる。

25

実施例

以下に実施例を挙げ、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実

施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例中において、下記の分析機器を用いた。

核磁気共鳴スペクトル；MERCURY 300-C/H (VARIAN)

$^1\text{H-NMR}$ (300.09 MHz)

- 5 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) ; Gulliver (JASCO Corp.)

実施例 1

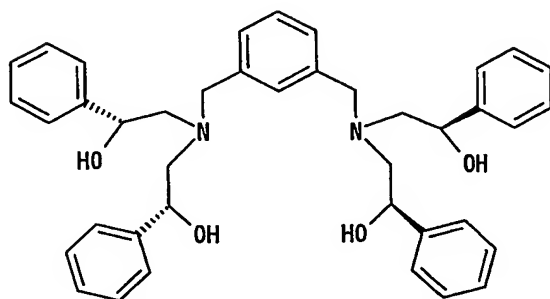
- 1, 3-ビス [N, N-ジ ((2R) - 2-ヒドロキシー-2-フェニルエチル)
10) アミノメチル] -ベンゼン (配位子) の合成

m-キシレンジアミン 1 mL (7.84 mmol) をエタノール 2 mL に溶解させ、0℃に冷却して攪拌しながら、(R) - (+) - スチレンオキシド 3.6 mL (31.3 mmol) をエタノール 4 mL に溶解させたものを加えた。反応液を 0℃に 1 時間保った後、加熱を開始し、20 時間還流した。シリ

- 15 カゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル = 3 : 1) で精製し黄色油状物 (2.3536 g, 3.81 mmol, 49% 収率) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 35℃) δ : 7.32-7.18 (m, 24H, フェニルプロトン), 4.73 (dd, $J = 9.75$, 3.43 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Ph}$), 3.9
20 9 (d, $J = 13.46$ Hz, 2H, $\text{Ph}-\text{CHH}-\text{N}-$), 3.71 (d, $J = 13.46$ Hz, 2H, $\text{Ph}-\text{CHH}-\text{N}-$), 2.83 (dd, $J = 13.32$, 9.75 Hz, 4H, $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$), 2.74 (dd, $J =$
25 13.32 , 3.43 Hz, 4H, $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}$) .

上記の化合物は、下式で示される。



実施例 2

- 1, 3-ビス [N, N-ジ{ (2R) - 2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル }
5 -アミノメチル] - 2-ヒドロキシ-5-メチルペンゼン (配位子) の合成
(1) (1R, 5R) - 3-アザ-1, 5-ジヒドロキシ-1, 5-ジフェニル
ルペンタンの合成

アルゴン雰囲気下で (1R, 5R) - 3-アザ-3-ベンジル-1, 5-ジ
ヒドロキシ-1, 5-ジフェニルペンタン 0. 6825 g (1. 96 mmol
10) をオートクレーブを用いて、基質の 10 重量% の Pd/C を入れ、メタノー
ル 10 mL を加えて、水素圧 7 MPa にて室温で 2 日間攪拌した。ろ過により
Pd/C を除き溶媒を留去し、黄色油状物 (0. 4015 g, 1. 56 mmol
1, 80% 収率) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 35 °C) δ : 7. 35-7. 18 (m
15 , 10H, フェニルプロトン), 4. 77 (dd, $J = 12. 29$,
29, 3. 99 Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{Ph}$), 2
. 93 (dd, $J = 12. 29$, 8. 52 Hz, 2H, $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$), 2. 85 (dd, $J = 8. 52$,
3. 99 Hz, 2H, $-\text{N}-\text{CHH}-\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$).

- 20 (2) 配位子の合成

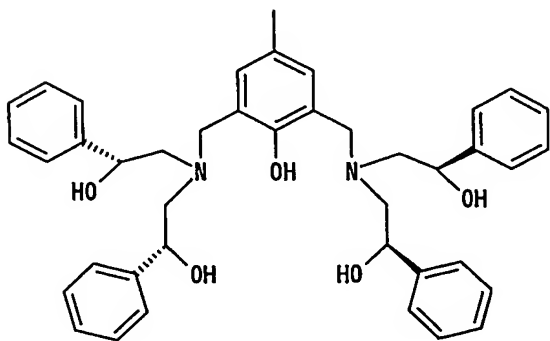
2, 6-ビス (ヒドロキシメチル) -p-クレゾール 0. 6779 g (4.

0.3 mmol) を CH_2Cl_2 10 mL に懸濁させ、氷浴下 SOCl_2 3 mL (4.1 mmol) をゆっくりと加えた後、室温にて18時間攪拌した。反応液の色は黄色の溶液となった。反応終了後、溶媒を留去して2,6-ビス(クロロメチル)-p-クレゾールを得た。

- 5 2,6-ビス(クロロメチル)-p-クレゾール0.0368 g (0.178 mmol) と (1R,5R)-3-アザ-1,5-ジヒドロキシー-1,5-ジフェニルペンタン0.0953 g (0.370 mmol) をメタノール5 mL に溶解させ、トリエチルアミン1 mL を加えて室温で一晩攪拌した。反応混合物をガラスフィルターでろ過し、ろ液の溶媒を留去し、黄色油状物 (0.0852 g, 74%収率) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 35 °C) δ : 7.20–7.32 (m, 22H, フェニルプロトン), 4.83 (dd, $J = 3.02$, 10.37 Hz, 4H, $-\text{CH}-\text{OH}$), 4.14 (d, $J = 13.04$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2-(\text{CHH})_2-$), 3.65 (d, $J = 13.04$ Hz, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2-(\text{CHH})_2-$), 2.83 (dd, $J = 10.37$, 13.19 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CHH}-)_2$), 2.68 (dd, $J = 3.02$, 13.19 Hz, 4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CHH}-)_2$), 2.28 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

- 20 上記化合物は、下式で示される。



実施例 3

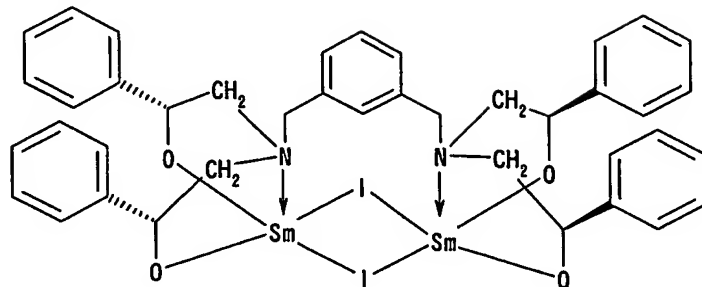
サマリウム触媒の製造及び不斉水素移動型反応

- ① アルゴン雰囲気下、シュレンク管に実施例 1 で得られた化合物 0.1505 g ($244 \mu\text{mol}$) をとり、テトラヒドロフランを 2 ml 加えた。0℃にて n-BuLi (n-ブチルリチウム) ヘキサン溶液 0.73 ml (1.34 M $978 \mu\text{mol}$) をシリンジでゆっくりと加えた。反応液は赤色へと変化した。
- ② アルゴン雰囲気下、シュレンク管に金属サマリウム 0.0736 g ($489 \mu\text{mol}$) をテトラヒドロフラン 2 ml に懸濁させ、ジヨードエタン 0.2065 g ($732 \mu\text{mol}$) を入れてテトラヒドロフラン 2 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応液は、緑色から黄色に変化した。
- ③ ①の反応溶液を②の反応溶液に室温でシリンジを用いて滴下した。反応液は、黄褐色となった。この反応液中にサマリウム触媒が生成している。
- ④ ③の反応液にアセトフェノン 0.56 ml (4.81 mmol) と 2-プロパノール 9.4 ml (121 mmol) を加え、25℃で 24 時間攪拌した。反応混合物をクーゲルロール蒸留にて精製し、(R)-1-フェニルエタノール (0.541 g, 92% 収率) を得た。生成物の不斉収率は、HPLC にてキラルセル OD ($4.6 \times 250 \text{ mm}$ 、ダイセル化学工業社製) カラムを用いて測定したところ、99% ee 以上であった。なお、下記表には、比較のため、J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 9800-9801 の第 9800 頁に記載された metal-ligand complex 4 (以下、比較品という) の結果をも併記した。

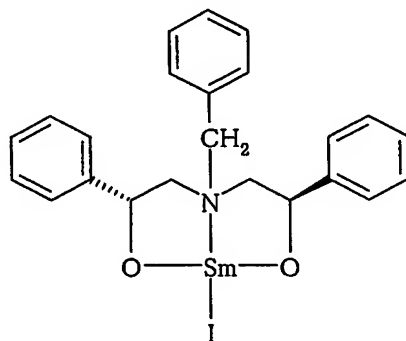
第 1 表

触媒	収率	不斉収率 e. e.
実施例 3 の③のサマリウム触媒 (注 1)	92%	>99% e. e.
比較品 (注 2)	83%	96% e. e.

注1：サマリウム触媒の構造式



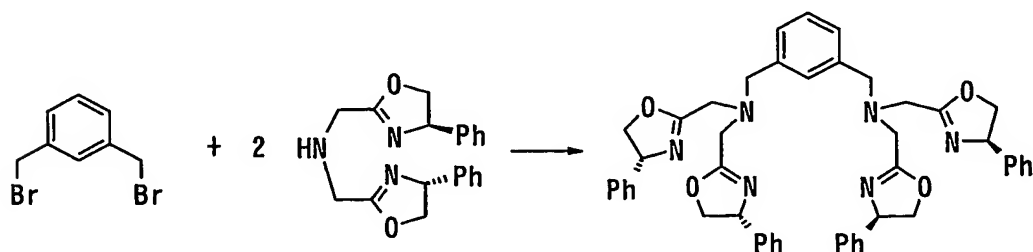
注2：比較品の構造式



なお、上記第1表から、目的物である光学活性アルコールが、高収率で、しかも極めて高い不斉収率で得られ、本発明の錯化合物が優れた触媒能を示すことが分かる。

実施例4

1, 3-ビス[N, N-ジ{4, 5-ジヒドロ-4(R)-フェニル-1, 3-オキサゾール-2-イル-メチル} アミノメチル]ベンゼン（配位子）の合成



20 mLのシュレンクにN, N-ジ {4, 5-ジヒドロ-4 (R) -フェニル-1, 3-オキサゾール-2-イル-メチル} アミン (Jiang, Y.

J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 3817. の記載に準じて合成) (196.3 mg, 58.5 μ mol) をメタノール1 mLに溶かし

5、トリエチルアミン (0.13 mL, 57.3 μ mol) と α , α' -ジプロモ-*m*-キシレン (0.04 mL, 27.4 μ mol) を加え、室温で40時間攪拌した。溶媒を留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル=1:3 (容量比) 及び3%容量トリエチルアミン) により精製し、標題化合物を褐色油状物として81.7 mg得た。収率30%。

10 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 35°C) δ : 7.43–7.20 (m, 24H, フェニルプロトン), 5.21 (dd, $J=9.9, 14.8$ Hz, 4H, $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4.60 (dd, $J=9.9, 8.5$ Hz, 4H, $-\text{CHH}-\text{CH}-\text{Ph}$), 4.11 (dd, $J=14.8, 8.5$ Hz, 4H, $-\text{CHH}-\text{CH}-\text{Ph}$), 3.99 (s, 4H, $\text{Ar}-\text{CH}_2-$
15 N-), 3.71 (s, 8H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}$).

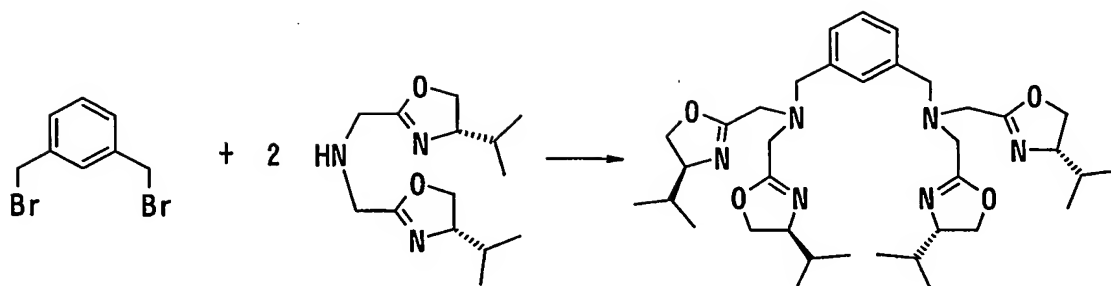
MS (FAB): m/z 773

HRMS (FAB) Found. 773.9582.

Calcd. 773.9549.

20 実施例5

1, 3-ビス[N, N-ジ {4, 5-ジヒドロ-4 (S) -イソプロピル-1, 3-オキサゾール-2-イル-メチル} アミノメチル]ベンゼン (配位子) の合成



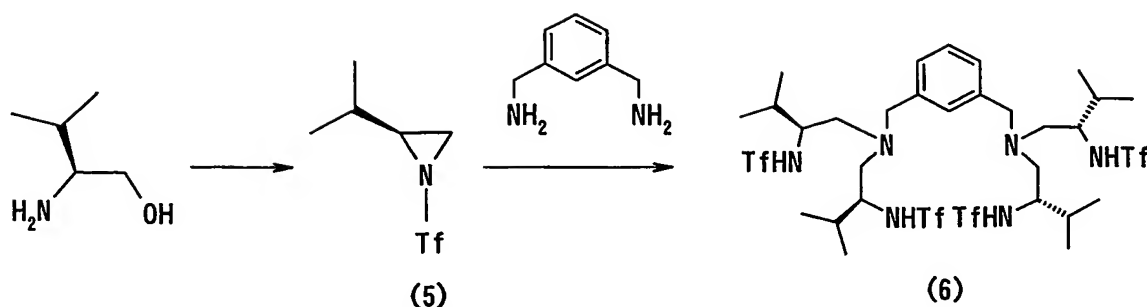
20 mLのシュレンクにN, N-ジ {4, 5-ジヒドロ-4 (S) -イソプロピル-1, 3-オキサゾール-2-イル-メチル} アミン (396.1 mg、1.48 mmol) をメタノール1 mLに溶かし、トリエチルアミン (0.2 mL、1.43 mmol) と α 、 α' -ジクロロ-m-キシレン (0.07 mL、480 μ mol) を加え、室温で16時間攪拌した。溶媒を留去して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン：酢酸エチル=2：5 (容量比) 及び3%容量トリエチルアミン) により精製し、標題化合物を褐色油状物として149.9 mg得た。収率は49%であった。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 35°C) δ : 7.42–7.25 (m, 4H, フェニルプロトン), 4.22 (dd, $J=8.2, 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}-\text{CHH}-$), 3.95 (dd, $J=13.8, 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}-\text{CHH}-$), 3.90–3.88 (m, 4H, $-\text{CH}-\text{CHH}-$), 3.85 (s, 4H, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N}-$), 3.51 (s, 4H, $\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.75 (d セプテット, $J=6.6, 6.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$), 0.97 (d, $J=6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$), 0.88 (d, $J=6.6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$).

実施例 6

1, 3-ビス[{ (2S, 6S) -1, 7-ジ (トリフルオロメタンスルホンニル) -2, 6-ジイソプロピル-1, 4, 7-トリアザヘプタン-4-イル } メチル] ベンゼン (配位子) の合成

(1) (R) -N-トリフルオロメタンスルホンニル-2-イソプロピルアジリ



ジン (5) の合成

セルナルド (Cernerud, M.) らの方法 (*Tetrahedron : Asymmetry*, 1997, 15, 2655.) に準じてアジリジン (5) を合成した。この合成をより具体的に下記に示す。

- 5 アルゴン雰囲気下で80mLシュレンク中に、塩化メチレン40mL, トリエチルアミン5.6mL (40.1mmol) にL-バリノール2.4mL (21.5mmol) を溶解させ、 -78°C に冷却した。滴下ロートを用いてトリフルオロメタンスルホン酸無水物7.2mL (33.7mmol) をゆっくりと加えていった。温度を -30°C まで上げ一晩攪拌した。反応液を1mol/L塩酸 (50mLで2回)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (50mLで2回) で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、3.1307gの(R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-2-イソプロピルアジリジン (5) を褐色油状物として得た。収率は67%であった。

(2) 配位子 (6) の合成

- 15 セルナルド (Cernerud, M.) らの方法 (*Tetrahedron : Asymmetry*, 1997, 20, 3437.) に準じて、下記のようにして化合物 (6) を合成した。

- (R)-N-トリフルオロメタンスルホニル-2-イソプロピルアジリジン (5) をメタノール2mLに溶解させ、m-キシレンジアミン0.31mL (2.34mmol) を加えて、 60°C で2日間攪拌後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:ヘキサン=1:4 (容量比)) を行い無色固体

として配位子 (6) を 1.0492 g 得た。収率 45%。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 35°C) δ : 7.49–7.20 (m, 4H, フェニルプロトン), 3.91 (d, $J=13.5$ Hz, 4H, Ar-CH₂-N-), 3.53 (m, 4H, N-CHH-CH-), 2.67 (dd, $J=13.5, 9.6$ Hz, 4H, -N-CHH-CH-), 2.51 (dd, $J=13.5, 5.1$ Hz, 4H, -N-CHH-CH-), 1.97 (m, 4H, CH₃-CH-CH₃), 0.90 (d, $J=7.0$ Hz, 12H, CH₃-CH-CH₃), 0.86 (d, $J=7.0$ Hz, 12H, CH₃-CH-CH₃) .

10 $[\alpha]_D -71.9$ (c 1.0, CH₃OH) .

MS (FAB) : m/z 1005

HRMS (FAB) Found 1006.0491.

Calcd. 1006.0531.

融点: 196–201°C

15

実施例 7

(S) - 4 - イソブチル - 2 - オキシタノンの合成

アルゴン雰囲気下、シュレンク管に実施例 6 で得られた配位子 (6) 0.10 g (0.10 mmol) を塩化メチレン 5 mL 中に懸濁させ、室温下、トリメチルアルミニウムトルエン溶液 0.20 mL (1 M 溶液、0.20 mmol) をシリンジで加え 3 時間攪拌した。反応液は白色懸濁から無色透明の溶液へと変化した。攪拌終了後、減圧下、溶媒を留去し、ヘキサンを 5 mL 加え、さらに 1 時間攪拌した。攪拌終了後、しばらく静置し、上澄みをシリンジで取り除き、沈殿物を減圧乾固させ触媒とした。得られた触媒に塩化メチレンを 16 mL 加え、さらに N, N - ジイソプロピルエチルアミン 0.59 mL (3.4 mmol) を加え、ドライアイス - エタノール浴で - 78°C に冷却し、臭化アセチル 0.28 mL (3.8 mmol) とイソバレルアルデヒド 0.21 mL

20

25

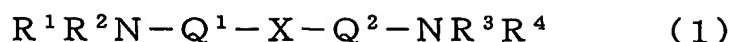
- (2.0 mm o 1) をシリンジで加え、 -50°C で 24 時間攪拌した。反応溶液は淡黄色に変化し、反応終了後、室温まで温めると橙色になった。反応混合物をシリカゲルを詰めたガラスフィルターでろ過し、ろ液の溶媒を留去することにより、(S) - 4 - イソブチル - 2 - オキセタノン 0.20 g (77% 収率) を得た。生成物の不斉収率は、GLC にてキャピラリーカラム Chiralcel-DEX CB (0.25 mm \times 25 m、膜厚 0.25 μm 、ジエールサイエンス社製) を用いて測定したところ 93% ee であった。

産業上の利用可能性

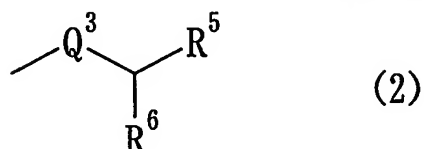
- 10 本発明の配位子を利用して製造された錯化合物は、不斉合成用触媒として有用であり、産業的に極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)



5 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なってもよく、下記式 (2)



(式 (2) 中、 Q^3 は置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基を表わし、 R^5 は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい複素環基を表わし、 R^6 は金属原子と配位又は結合可能な置換基を表すか、又は R^5 と R^6 とが一緒になって環を形成していてもよい) で示される基を表し、 Q^1 及び Q^2 は同一又は異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表し、 X は二価のスペーサーを表す) で示されることを特徴とする配位子。

15

2. 光学活性体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の配位子。

3. 式 (2) 中、不斉炭素原子が存在しないことを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の配位子。

20

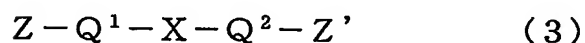
4. スペーサーが、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい二価の複素環基であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載の配位子。

5. Q^1-X-Q^2 の長さが、 $2 \sim 30 \text{ \AA}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の配位子。
6. Q^3 が、炭素数1乃至6のアルキレン基であることを特徴とする請求の
5 範囲第1項～第5項のいずれかに記載の配位子。
7. R^5 が、アリール基であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項
のいずれかに記載の配位子。
- 10 8. R^6 が、水酸基、炭素数1乃至6のアルコキシ基、アミノ基又は置換ア
ミノ基であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の
配位子。
9. R^5 と R^6 とが一緒になって形成された環が、オキサゾリン、ピロリジン
15 又はピペリジンであることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか
に記載の配位子。
10. 請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の配位子と金属原子とを
構成要素として含有することを特徴とする錯化合物。
- 20 11. 金属原子が、周期律表第3族から第14族のいずれかの族に属するこ
とを特徴とする請求の範囲第10項に記載の錯化合物。
12. 金属原子が、ランタン、サマリウム、チタン、ジルコニウム、バナジ
25 ウム、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケ
ル、パラジウム、銅、亜鉛、アルミニウム、錫、金、銀又は白金であることを
特徴とする請求の範囲第10項又は第11項に記載の錯化合物。

13. 請求の範囲第10項～第12項のいずれかに記載の錯化合物製造のための請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の配位子の使用。

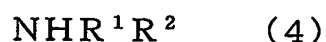
5 14. 請求の範囲第10項～第12項のいずれかに記載の錯化合物の不斉合成反応用触媒としての使用。

15. 式(3)



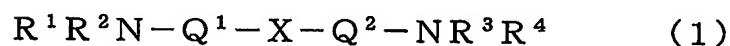
10 (式中、 Q^1 、 X 及び Q^2 は請求の範囲第1項の定義と同じであり、 Z 及び Z' は同一又は異なって離脱基を表す)

で示される化合物と式(4)



(式中、 R^1 及び R^2 は、請求の範囲第1項の定義と同じである)

15 で示される化合物とを反応させることを特徴とする式(1)



(式中、各記号は請求の範囲第1項の定義と同じである)

で表される化合物の製造方法。

20 16. 請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の配位子と金属化合物とを接触させることを特徴とする請求の範囲第10項～第12項のいずれかに記載の錯化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C215/30, 29/143, 33/22, 213/04, C17F5/00, C07B53/00, 61/00,
C07M7:00, B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C215/30, 29/143, 33/22, 213/04, C17F5/00, C07B53/00, 61/00,
C07M7:00, B01J31/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS), ERUZE BIA (in Japanese), CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Marjatta ORAMA et al., Formation of Copper(II), Cobalt(II), Zinc(II) and Lead(II) Complexes of N, N, N', N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine in Aqueous Solution, Finn.Chem.Lett., 1979, No.6, pages 182 to 185	1, 4-6, 8, 10-13, 16
Y		15
A		2-3, 7, 9, 14
X	Min. Su. Han. et al., Naked-Eye Detection of Phosphate Ions in Water at Physiological pH: A Remarkably Selective and Easy-To-Assemble Colorimetric Phosphate-Sensing Probe, Angew.Chem. Int.Ed., 2002, Vol.41, No.20, pages 3809 to 3811	1, 3-6, 8, 10-13, 16
Y		15
A		2, 7, 9, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2004 (13.04.04)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Jian Gao et al., Asymmetric cyclopropanation catalyzed by C ₂ -symmetric bis-(ephedrine)-Cu(II) complexes, J.Mol.Catal.A:Chem., 02 January, 2003 (02.01.03), Vol.191, No.1, pages 23 to 27	15
A	Shigeyo YASUNAGA et al., "2, 2'-bisoxazoline o Chiral Haiichi to Shita N-Chikan Maleimide no Fusei Anion Jugo, Polymer Preprints, Japan, 1999, Vol.48, No.2, page 199	1-16
A	Montserrat GOMEZ et al., Catalytic reduction of acetophenone with transition metal systems containing chiral bis(oxazolines), J.Organomet. Chem., 2002, Vol.659, pages 186 to 195	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C215/30, 29/143, 33/22, 213/04, C07F5/00,
C07B53/00, 61/00, C07M7:00, B01J31/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C215/30, 29/143, 33/22, 213/04, C07F5/00,
C07B53/00, 61/00, C07M7:00, B01J31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS), エルゼビア,
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	Marjatta ORAMA et al. Formation of Copper (II), Cobalt (II), Zinc (II) and Lead (II) Complexes of N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine in Aqueous Solution, Finn. Chem. Lett., 1979, No. 6, p. 182-185	1, 4-6, 8, 10-13, 16 15 2-3, 7, 9, 14
X Y A	Min Su Han et al. Naked-Eye Detection of Phosphate Ions in Water at Physiological pH: A Remarkably Selective and Easy-To-Assemble Colorimetric Phosphate-Sensing Probe, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, Vol. 41, No. 20, p. 3809-3811	1, 3-6, 8, 10-13, 16 15 2, 7, 9, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

4V

9734

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	Jian Gao et al. Asymmetric cyclopropanation catalyzed by C ₂ -symmetric bis-(ephedrine)-Cu(II) complexes, J. Mol. Catal. A: Chem., 02. 01. 2003, Vol. 191, No. 1, p. 23-27	15
A	安永繁代 外3名, 2, 2'-ビスオキサゾリンをキラル配位子としたN-置換マレイミドの不斉アニオン重合, 高分子学会予稿集, 1999, Vol. 48, No. 2, p. 199	1-16
A	Montserrat GOMEZ et al. Catalytic reduction of acetophenone with transition metal systems containing chiral bis(oxazoline)s, J. Organomet. Chem., 2002. Vol. 659, p. 186-195	1-16